

PUB-N0: JP405148615A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05148615 A

TITLE: TREATMENT FOR SURFACE OF METALLIC MATERIAL

PUBN-DATE: June 15, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SAITO, NAGAO	
MORI, NAOTAKE	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RES DEV CORP OF JAPAN	

APPL-NO: JP03329499

APPL-DATE: November 18, 1991

US-CL-CURRENT: 148/206; 148/238, 148/243, 205/238, 205/261, 427/427

INT-CL (IPC): C23C 10/28; B22F 3/24; C21D 1/38; C23C 12/02; C23C 26/00; C25D 5/50

ABSTRACT:

PURPOSE: To inexpensively form a rigid coated layer with a sufficient thickness free from defects such as dimensional changes, deterioration in the hardness (strength) of a base metal and film peeling caused by holding the temp. of the whole body of the metallic materials of a base metal to a high one.

CONSTITUTION: The surface of a base metal constituted of metallic materials is coated with metallic or nonmetallic materials. After that, the deposits are remelted for each minute area by pulse electric discharge machining in liq., gas or vacuum, by which the base metal and the coated materials, are diffused and mixed to form a dense coated layer on the surface of the base metal. As the coating materials, metals, alloys, nonmetallic elements, ceramics, carbides, nitrides, borides or the like are used. As the coating means for the coating materials, a thermal spraying method, an electrodepositing method, a low temp. depositing method, a discharge precipitating method using an electrode easy to consume or the like are used. As for the pulse electric discharge machining, it is executed preferably by using an electrode hard to consume as a minus electrode. The material called as a functionally gradient material in which the coating of the coating materials and pulse electric discharge machining are executed per layer and the coated layer is provided with gradient properties can also be manufactured.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-148615

(43)公開日 平成5年(1993)6月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C 10/28		8116-4K		
B 22 F 3/24	102 Z			
C 21 D 1/38	Z			
C 23 C 12/02		8116-4K		
26/00	E			

審査請求 未請求 請求項の数5(全11頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-329499	(71)出願人	390014535 新技術事業団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号
(22)出願日	平成3年(1991)11月18日	(72)発明者	齋藤長男 愛知県春日井市岩成台9丁目12番地の12
		(72)発明者	毛利尚武 愛知県名古屋市天白区八事石坂661八事住宅
		(74)代理人	弁理士 中村 尚

(54)【発明の名称】 金属材料の表面処理方法

(57)【要約】

【目的】 母材の金属材料全体を高温に保つことにより生ずる寸法変化、母材の硬度(強度)の低下、皮膜剥離等の欠点がなく、しかも充分な厚みで耐食性、耐熱性等々の所望の表面特性を有する強固な被覆層を安価に形成する。

【構成】 金属材料からなる母材表面に金属又は非金属材料を被覆した後、液中、気体中又は真空中でパルス放電加工によって該堆積物を微小領域ごとに再溶融させることにより、母材と該被覆材料を拡散、混合することにより、母材表面に緻密な被覆層を形成する。被覆材料として、金属又は合金、非金属元素、セラミックス、炭化物、窒化物、硼化物などが用いられる。被覆材料の被覆手段として、溶射法、電着法、低温蒸着法、消耗し易い電極を用いた放電析出法などが用いられる。パルス放電加工は、消耗しにくい電極をマイナス極として行うのが好ましい。被覆材料の被覆とパルス放電加工とを1層毎に行い、被覆層に傾斜性を持たせしわゆる傾斜機能性材料も製造できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属材料からなる母材表面に金属又は非金属材料を被覆した後、液中、気体中又は真空中でパルス放電加工によって該堆積物を微小領域ごとに再溶融させることにより、母材と該被覆材料を拡散、混合し、母材表面に緻密な被覆層を形成することを特徴とする金属材料の表面処理方法。

【請求項2】 被覆材料が、金属又は合金、非金属元素、セラミックス、炭化物、窒化物、硼化物の1種又は2種以上からなる請求項1に記載の方法。

【請求項3】 被覆材料の被覆手段が、溶射法、電着法、低温蒸着法、消耗し易い電極を用いた放電析出法のいずれかである請求項1に記載の方法。

【請求項4】 パルス放電加工は、消耗しにくい電極をマイナス極として行う請求項1に記載の方法。

【請求項5】 被覆材料の被覆とパルス放電加工とを1層毎に行い、被覆層に傾斜性を持たせる請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は金属材料の表面処理技術に係り、より詳しくは、母材の寸法変化や熱履歴の問題がなく、表面に耐熱性、耐食性、耐摩耗性、硬度など所望の特性を有する緻密な層を形成する表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来より、金属表面に耐摩耗性、耐食性などを与えるための手段として、CVD(化学蒸着)、PVD(真空蒸着)、電着、窒化、電気化学的めっき、無電解めっき等が知られている。

【0003】 しかし、CVD、PVDはいずれも、母材の温度を360°C以上、1100°C程度まで上昇してコーティングするため、母材が寸法変化又は硬度低下を生じるという欠点があることは、広く知られている。硬化層も数μmと薄い。また、窒化も、鋼材を500°C程度にまで加熱して処理するという難点がある。

【0004】 電着による表面は、母材に析出金属が単に堆積若しくは析出するだけであり、拡散していないため、剥離し易いことは良く知られており、また水素脆性を生ずるなどの欠点がある。電気化学的めっき、無電解めっきの場合も同様である。

【0005】 溶射により母材表面に堆積させたものは、多孔質で且つ剥離し易いことは既に知られている。また、これをレーザー光で再溶融させようとしても、入熱がスポットの位置により不均一となり、またビーム進行の境界に条痕を発生するため、美麗な表面を得ることができない。また、レーザー光等では、図1に示すような三次元の加工形状には、構造上、適用困難である。

【0006】 また、従来の表面処理法では、拡散が殆ど生じないので、ファインセラミックスなどの拡散しにくい材料を充分な厚さ(例、数10μm~100μm)でコー

2

ティングすることは困難である。

【0007】 本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、母材の金属材料全体を高温に保つことにより生ずる寸法変化、母材の硬度(強度)の低下、皮膜剥離等の欠点がなく、しかも充分な厚みで耐食性、耐熱性等々の所望の表面特性を有する強固な被覆層を形成し得る表面処理方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するため、本発明者らは、まず、金属材料全体を高温に曝す必要のない表面処理方法について鋭意研究を重ねた。その結果、金属材料の表面に母材の温度を高温に加熱しない方法で被覆材料を堆積しておき、その堆積物を微視的に、すなわち、微小領域にて再溶融して母材に拡散、混合させることができるならば、母材の変形も硬度低下も発生せず、しかも、強固な被覆層が形成できるとの知見を得た。

【0009】 そこで、そのような微視的に堆積物を再溶融し得る方策について更に研究を重ねたところ、パルス放電加工を適用することにより可能であることを見い出した。放電加工は、放電現象を利用して形状を除去加工する加工法として一般に良く知られている加工法であるが、本発明者らは、放電のエネルギーによって堆積物を微視的に再溶融するという全く新規な利用法を開発したのである。

【0010】 すなわち、本発明は、金属材料からなる母材表面に金属又は非金属材料を被覆した後、液中、気体中又は真空中でパルス放電加工によって該堆積物を微小領域ごとに再溶融させることにより、母材と該被覆材料を拡散、混合し、母材表面に緻密な被覆層を形成することを特徴とする金属材料の表面処理方法を要旨とするものである。

【0011】 以下に本発明を更に詳細に説明する。

【0012】

【作用】

【0013】 前述のように、金属材料の表面に溶射、電着、蒸着、放電析出により被覆材料を付着、析出し、堆積させることは知られている。なお、放電析出法とは、本発明者らが先に提案した表面処理法であり(「1991年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集」(1991年3月26日)p.463)、析出すべき導電性材料を圧粉体として成形し、放電加工の電極として用いて加工することにより、相手側金属に圧粉体材料を析出させる方法である。しかし、これらの堆積物は、母材中に拡散しないため、付着強度が弱い。

【0014】 本発明は、このような堆積物に対し、パルス放電を放電加工の手法により液中、気体中又は真空中で加えることによって、母材の平均温度を殆ど上昇させることなく、部分的(放電点)に高温度の発生により、再溶融し、母材に拡散させるものである。

【0015】本発明において、金属材料の表面に被覆材料を被覆する手段としては、特に制限はないが、母材を高温度に曝さない方法が推奨される。例えば、前述の溶射法、電着法、低温蒸着法、消耗し易い電極を用いた放電析出法などが挙げられるが、これらに制限されないことは云うまでもない。後工程として行うパルス放電加工との関係からすれば、放電析出法が好ましい。

【0016】被覆材料としては、様々な金属材料又は非金属材料が可能であり、例えば、金属又は合金、非金属元素、セラミックス、炭化物、窒化物、硼化物などである。具体的には、硬質材料として、WC、TiC、TaC、ZrC、SiCなどの炭化物、TiB₂、ZrB₂などの硼化物、TiN、ZrNなどの窒化物など(ファインセラミックス)を単体で若しくは焼結助剤を加えた状態で被覆できる。また、W、Moなどの金属材料やAl、Ti、Ni、Cr、Coなどの耐食性材料も利用できる。更に、ダイヤモンド、Al₂O₃、Si₃N₄の如く、導電性はなくとも、鉄粉、コバルト粉、ニッケル粉、クロム粉、銅粉などの導電性材料と混合して被覆しても良い。要するに、付与させる表面特性の関係で材料を選択すれば良い。

【0017】金属材料の表面に被覆材料を被覆した後、パルス放電加工を微視的に又は微小領域ごとに適用して、堆積物を再溶融し、母材に拡散、混合させる。このパルス放電加工は、液中、気体中、真空中のいずれでも実施でき、堆積物を一方の電極とし、他方の電極との間で放電を発生させる。

【0018】パルス放電加工に際しては、消耗しにくい電極を使用し、また堆積物に近い組成の電極を使用するのが望ましい。例えば、金属材料表面にWCを主体として堆積させた場合、WC-Coを焼結した材料(例、バイトのチップ材料)を電極に用いる。

【0019】放電は、1秒間に数百回から数万回程度で発生させる。加工面は小さい微視的な放電痕の累積した表面である。放電痕電流密度は、微小な面積であるが、数万A/cm²と高く、高温高圧を数10μs～1000μs程度の短時間で生ずる。放電点の表面温度は、その材料の沸点程度となり、その点の圧力は数1000kgf/cm²となり、溶解した一部分は飛散するものもあるが、残った部分は再溶融し、母材に拡散する。放電時間が短時間のため、放電点が直ちに冷却され、母材の平均温度は上昇することがない。

【0020】パルス放電加工の好ましい条件は、電源電圧:60～100V、パルス放電電流値(I_p):1～100A、パルス幅(τ_p):5～2000μs、休止時間(τ_r):5～2000μsである。一般的に、パルス放電電流値I_pが小さい時、例えば、I_p=3Aなどではτ_p

=16μs、I_pが大きい時、I_p=50Aなどではτ_p=2000τ_sのように、I_pの小さい時はτ_pも短かく、I_pの大きい時はτ_pを長くとする。

【0021】本発明の表面処理方法によれば、低廉な炭素鋼などの鉄鋼材料等の金属材料の表面に、耐熱性、耐食性、耐摩耗性、硬度など所望の特性を有する緻密な層を形成することができる。ファインセラミックスのように鋼材の中に拡散しにくい材料であっても、再溶融によって母材に対する拡散と密着性を強固にすることができる。また、Al、Ti、Ni、Cr、Coのように鉄鋼材料に固溶し易い材料でも、パルス放電処理すれば、なお一層強固な表面処理が可能となる。すなわち、放電析出の速度を速くするために大電流を用いて高速放電析出を行う場合、Al、Ti、Ni、Cr、Coのように鉄鋼材料に固溶し易い材料であっても、母材への拡散が不十分であり、また析出状態も凹凸が激しくなるが、パルス放電処理によれば再溶融による拡散が促進される。また、電着や電気めっき法により大電流密度でめっき速度を上げると、荒く密着力の小さいめっき層しか得られないが、パルス放電加工を行うと、密着力の大きい表面層を形成することができる。ダイヤモンド、Al₂O₃、Si₃N₄などの非導電性の硬質材料に鉄粉、コバルト粉、ニッケル粉、クロム粉、銅粉等の導電性金属を混入してコーティングしたものの、パルス放電処理を行うと、導電性金属が再溶融して非導電性硬質材料が強固に母材表面に固着される。

【0022】また、傾斜性を持つ材料を製作することもできる。傾斜性材料とは、例えば、母材を金属材料とし、母材側から次第にファインセラミックスの含有割合が多くなり、材料表面をファインセラミックスの含有割合を著しく高めたような材料である。このような傾斜性材料は、単に金属材料とファインセラミックスとを接合若しくはコーティングした材料に比べ、温度上昇があつても膨張係数の著しい差異による接合面の剪断応力の発生や曲げ応力の発生が少ないため、高温度で使用中の破断等が生じにくい。これは、温度上昇による熱膨張が発生しても、応力としては緩和されるためである。

【0023】次に本発明の実施例を示す。

【0024】

【実施例1】Alの粉末を圧縮して一方の電極として、図1に示す要領で、放電析出により母材(S50C、調質材)の表面にFe-Al合金層を得た。Al圧粉体を使用したのは、Alを粉体にして用いると、見掛けの熱伝導率が1/2～1/3に下がり、また電極材料の強度も弱くなるため、放電によって母材金属に堆積し易いからである。放電加工条件を

【表1】

項目	A1圧粉体による放電析出加工条件
電極	A1圧粉体、成形圧力: 4 ton、その他: 表3参照
被加工材	S 50 C(調質材)
加工液	ダイヤモンド E D F
電極極性	(-)
加工条件	$I_p: 10 A$ 、 $\tau_p: 256 \mu s$ 、 $\tau_r: 256 \mu s$
加工時間	5 min

に示す。

【0025】得られた合金層のEPMAによる分析結果を図2に、X線回折による分析結果を図3に示す。図2より、電極材料のAlが傾斜性を持ちながら(表面に多く内部に少ない)、厚さ30 μm で加工面に存在している。また、図3より、極めて強いAlFe₃Co_{0.5}のピークが見られる。この化合物は耐酸化性に優れた金属間化合物として知られている。このように、Alの場合は放電析出により充分な表面処理が可能である場合がある。

【0026】しかし、ファインセラミックス(WC、TiC、TaC、ZrC、SiC、TiB₂、ZrB₂、TiN、ZrNなど)や、W、Moなどのように高融点の材料は、放電析出だけでは母材の内部まで充分に拡散させることができない場合が多い。そこで、本例では、そのうちのWCを放電析出させ、これにパルス放電加工処理を適用した場合について示す。

【0027】まず、WC粉(平均粒径3 μm)をFe粉末

*(平均粒径9.8 μm)と1:1の割合で混合し、圧縮成形(圧縮圧力4 t/cm²)を施して圧粉体とした。これを銅の丸棒に導電性接着剤にて接着し電極とした。次いで、炭素鋼(S 55 C生材)を母材とし、加工条件(I_p 、 τ_p 、 τ_r)を変化させて、図1に示す要領にて放電加工実験を行った。

【0028】その結果、D.F(デューティーファクター)が比較的大きい加工条件では、放電によるアークが集中し電極が破壊されたが、D.Fが1.5%以下の条件下WC電極は崩れることなく安定して消耗し母材表面に付着した。そのときの加工条件は、 $I_p=20 A$ 、 $\tau_p=16 \mu s$ 、 $\tau_r=1024 \mu s$ である。

【0029】加工後の試料表面にX線回折を行った結果、図4に示すように、WCのピークが現われた。加工時間によるWCの付着量(母材表面からの高さ)を焦点深度法により測定した結果、

【表2】

加工時間	20分	30分	50分	90分
加工高さ				
中心部(μm)	6.6	11.1	19.6	51.9
縁部(μm)	5.5	27.1	80.7	65.4

に示すように、加工時間を長くすることにより、母材表面のWCの付着量が増加する。母材表面に付着したWCは、付着力が弱く、ドライバー等でこすると剥離していく程度のものであった。

【0030】次に、前記の放電加工により得られた材料に、以下の要領でパルス放電加工を実施した。

【0031】まず、WC-Co焼結体を導電性接着剤にて銅丸棒に接着し電極(仕上げ電極)とした。次いで、こ※

※の仕上げ電極を用いて、母材表面に付着したWC、Fe堆積層の上からパルス放電加工を行った。加工条件は、母材を加工しすぎないように、電極極性をマイナスとし、 I_p 、 τ_p 、 τ_r を変化させ、図5に示す回路構成で加工した。パルス波形(矩形波)を図6に示す。加工後、表面をX線回折した結果を図7に示し、その解析結果を

【表3】

Ip	20	10	3
$\tau_p(\tau_r)$			
16(1024)	X	O	O
64(256)	O	O	O
1024(1024)	O	O	O

(注) X : WCは検出されない

O : WCが検出された

に示す。同表に示すように、パルス幅(τ_p)が短く、電流値(Ip)が高く、加工時間が長いと、堆積物が消出するが、 τ_p がやや長く、電流値(Ip)がやや低い条件では、WC-Feの堆積物の飛散を少なくすることができ、WCが検出された。

【0032】放電析出では、図8(断面顕微鏡写真)に示すようにWC-Feの付着力は弱いが、これにパルス放電加工を行うと、図9(断面顕微鏡写真)及び図10(断面SEM写真)に示すようにWCが母材に拡散していることが確認された。

【0033】また、断面で表面からの距離とビッカース硬さ(Hc)の関係を図11に示す。通常のWC-Co合金の硬度はHv800~1400程度であり、本実験ではそれと同程度の表面処理層の硬度(Hv1000~1400)(S55Cの焼入硬度はHv800強である)が認められた。また、本実験においてHv1000以上を得られる厚みは60μm程度で、厚みが大きい。

【0034】

【実施例2】母材を鋼材(特殊工具鋼)とし、ファインセラミックスとしてTiB₂、助剤としてFe粉を混合した粉体電極を使用した。まず、図12の如く、粉体電極による放電析出によって積層した。積層後、パルス電加工を行った。その際、積層とパルス放電加工を1層毎に行う場合と、積層を全部終了した後にパルス電加工を行う場合の2通りで行った。

【0035】その結果、表面から徐々にTiB₂の含有量が減少する被覆層を持った傾斜性材料が得られた。また、前者の方が手間がかかるが、付着力等は強靭であった。なお、表面部のビッカース硬さはHv=2000~2500、母材に近い個所のビッカース硬さはHv=550~600であった。

【0036】

【実施例3】母材を鋼材(特殊工具鋼)とし、硬質材料としてダイヤモンド粉末及びコバルト粉末を混合した粉体電極を使用した。まず、図13の如く、粉体電極による放電析出によって積層した。積層後、パルス放電加工を行った。その際、積層とパルス放電加工を1層毎に行う場合と、積層を全部終了した後にパルス電加工を行う場合の2通りで行った。

*【0037】その結果、表面から徐々にダイヤモンドの含有量が減少する被覆層を持った傾斜性材料が得られた。なお、表面部(ダイヤモンドの多い個所)のビッカース硬さはHv=3500~4000、母材に近い個所のビッカース硬さはHv=550~600であった。

【0038】

【実施例4】図1に示すような加工を行って、型の内面にファインセラミックス若しくはWC-Coなどで緻密な被覆層を形成した。まず、図1に示すように電極に銅又はグラファイトなどの通常低消耗放電加工に用いられる材料を利用して、三次元形状加工を行った。その後、加工物の内面に、TiB₂粉末にコバルト粉を20%程度混合した溶射を行った。その厚みは100μm程度である。溶射膜は図14に示すようにやや不規則に堆積している。

【0039】そして、再び、図1に示した電極(先に使用したものでも、形状寸法を修正したもの、或いは多少小さ目の電極でもよい)で、放電加工機を使用してパルス放電加工処理を行った。この加工条件は、Ip=3A、 $\tau_p=64\mu s$ 、 $\tau_r=256\mu s$ 、放電電圧=100V前後である。加工物表面は図15に示すように高い形状精度で被覆されたキャビティが得られた。この加工によると、高温注湯を行うダイカスト金型を作ることができる。

【0040】ここで、多少小さ目の電極を使用してパルス放電仕上げを行う場合は、放電加工でよく知られている搖動加工(電極を水平方向に偏心運動をさせ、電極寸法よりも偏心寸法だけ大きく加工する方法で、これにより側面及び底面の仕上げ面粗さが工場する)と同様にして行う。

【0041】本実施例のこの方法は、通常の加工法では加工困難なキャビティの形状を放電加工しておき、その内面にファインセラミックス等の材料を溶射等により堆積させ、その上をパルス放電加工によって再溶融させるものである。他のレーザーや高周波加熱等によって溶融させることは不可能若しくは困難であり、本発明の極めて大きな利点である。

【0042】なお、上記実施例では、被覆材料の被覆手段として放電析出や溶射法を利用したが、電着法、低温

蒸着法などの他の手段も利用でき、また各種被覆手段を組み合わせて利用できることは云うまでもない。

【0043】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、母材の寸法変化、硬度(強度)低下、皮膜剥離等の欠点がなく、しかも充分な厚みで耐食性、耐熱性等々の所望の表面特性を有する緻密で強固な被覆層を容易に形成することができる。例えば、高温用タービンブレードの高温ガス又は蒸気射突部や、高温溶融金属湯を銹込むダイキャビティ一部分、溶湯鍛造金型のショットブラストノズル部分やその他の部分(例えば射出成形機管部分など)、また鋼製金型の切刃部分のみにファインセラミックスをコーティングする等に利用できる。

【0044】また、母材上に表面まで組成が徐々に変化するいわゆる傾斜機能膜を持った傾斜機能材料も安価に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】圧粉体電極による放電析出の要領を説明する図である。

【図2】実施例1において放電析出により得られたAl被覆層のEPMAによる分析結果を示す図である。

【図3】実施例1において放電析出により得られたAl被覆層のX線回折による分析結果を示す図である。

【図4】実施例1において放電析出により得られたWC-Fe被覆層のX線回折結果を示す図である。

【図5】パルス放電加工の回路構成を説明する図であ

る。

【図6】パルス放電加工のパルス波形を示す図である。

【図7】実施例1においてWC-Fe被覆層にパルス放電加工(仕上げ加工)を行って得られたWC-Fe被覆層のX線回折結果を示す図である。

【図8】実施例1において放電析出により得られた試料(金属組織)の断面顕微鏡写真である。

【図9】実施例1において放電析出により得られたWC-Fe被覆層にパルス放電加工(仕上げ加工)を行って得られた試料の断面(金属組織)の顕微鏡写真である。

【図10】実施例1において放電析出により得られたWC-Fe被覆層にパルス放電加工(仕上げ加工)を行って得られた試料の断面(金属組織)のSEM写真である。

【図11】実施例1において放電析出により得られたWC-Fe被覆層にパルス放電加工(仕上げ加工)を行って得られた試料断面の表面からのピッカース硬さ(Hv)の分布を示す図である。

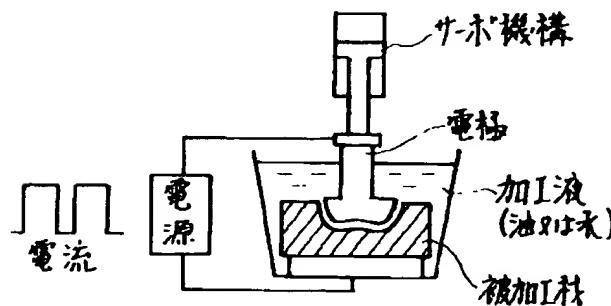
【図12】実施例2における被覆材料の積層要領を説明する図である。

【図13】実施例3における被覆材料の積層要領を説明する図である。

【図14】実施例4において放電加工及び溶射により得られるキャビティ形状を示す図である。

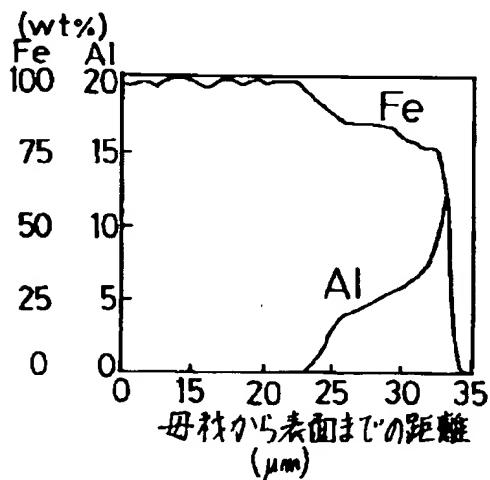
【図15】実施例4においてパルス放電加工後のキャビティ形状を示す図である。

【図1】

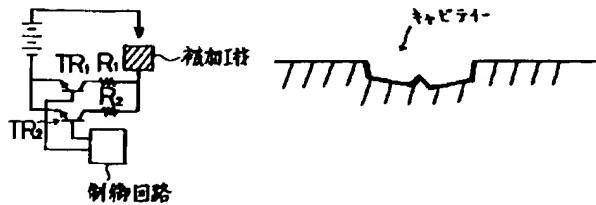


【図5】

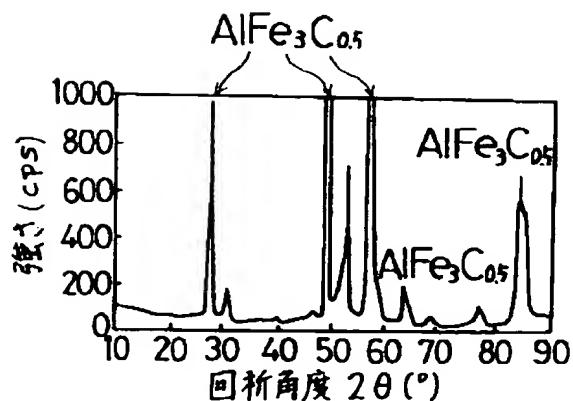
【図2】



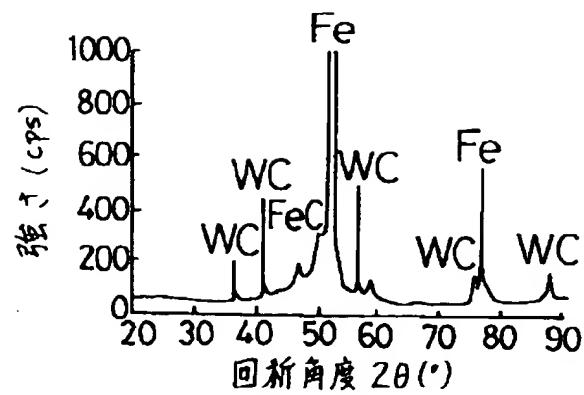
【図15】



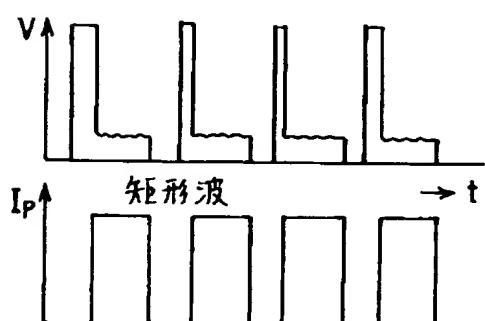
【図3】



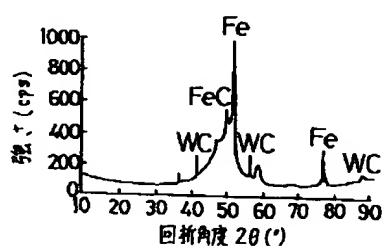
【図4】



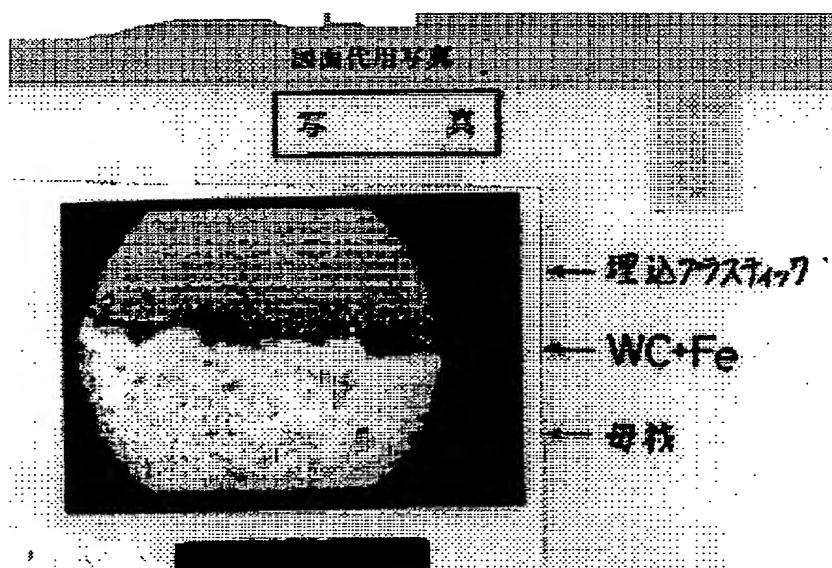
【図6】



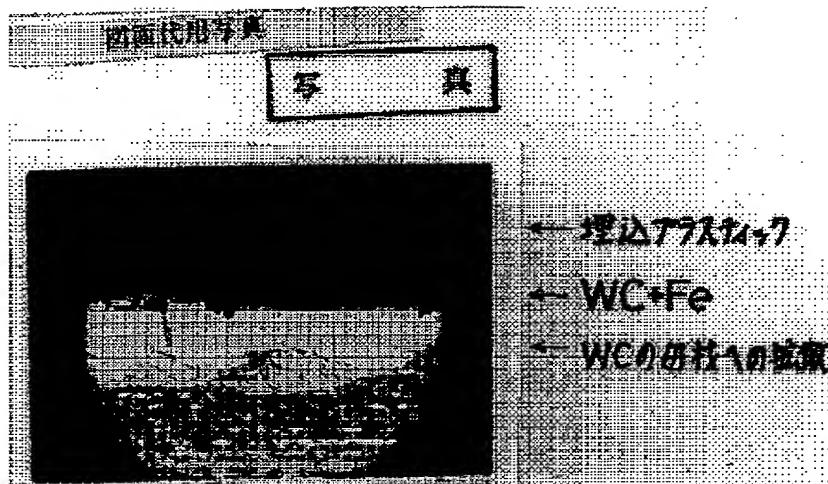
【図7】



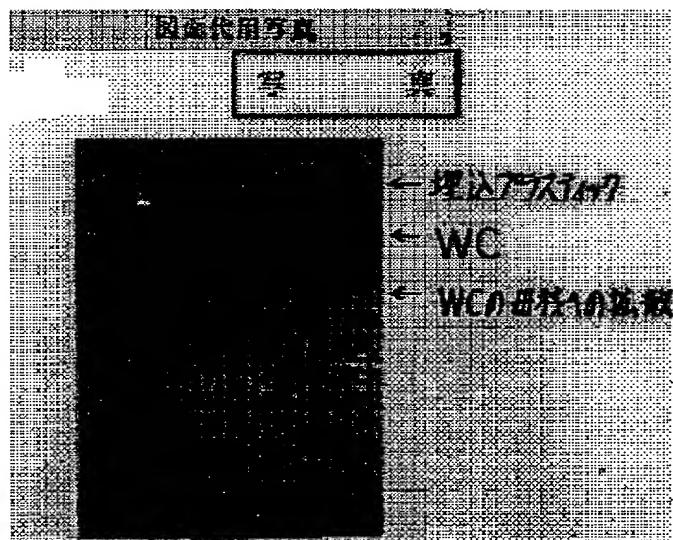
【図8】



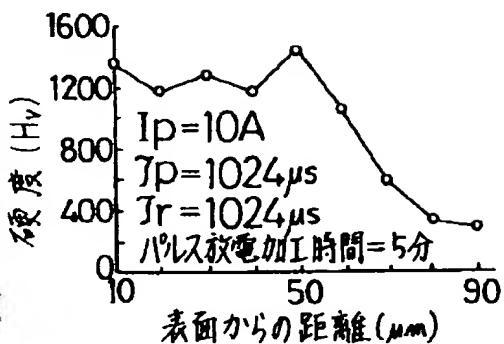
【図9】



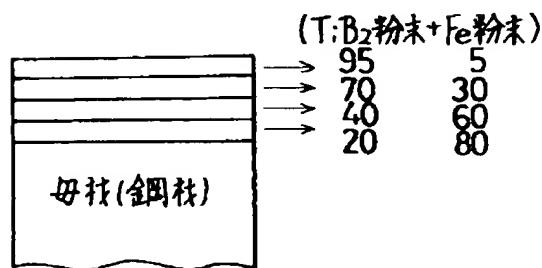
【図10】



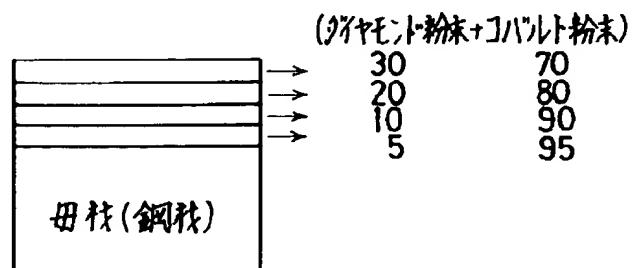
【図11】



【図12】



【図13】



【図14】



【手続補正書】

【提出日】平成5年2月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】 なお、上記実施例では、被覆材料の被覆手段として放電析出や溶射法を利用したが、電着法、低温蒸着法などの他の手段も利用でき、また各種被覆手段を組み合わせて利用できることは云うまでもない。また、放電析出加工(1次加工)と放電再溶融加工(2次加工)を同一条件で或いは異なる条件で複数回繰り返すことができることも云うまでもなく、以下にその実施例を示す。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】

【実施例5】 本例は放電析出加工(1次加工)と放電再溶融加工(2次加工)をそれぞれ1回ずつ行うことを1回の工程と数え、これを複数回繰り返した一例である。放電析出加工(1次加工)による母材被覆後にパルス放電再溶融加工(2次加工)を1回行つただけでは、部分的に表面層が吹き飛ばされて母材表面が露出する部分が生じたり、或いは厚い表面処理層を形成することができない場合に適用すると効果的である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】 まず、1回目のパルス放電析出加工(1次加工)の加工条件は、電極材料：粉体電極(実施例1に用いたWC-Fe電極と同じ)、電極極性：マイナス、I_p：25A、τ_p：8μsec、τ_r：512μsec、加工時間：5分の条件とし、2回目のパルス放電再溶融加工

(2次加工)の加工条件は、電極材料：銅電板、電極極性：マイナス、I_p：15A、τ_p：1024μsec、τ_r：1024μsec、加工時間：7分の条件とした。他の条件は実施例1と同様である。そして、実施例1と同様の要領で放電析出により母材表面にWC-Feの堆積合金層を形成した後、2次加工を行うという工程を5回繰り返した。図16に光学顕微鏡による試料の断面写真を、図17にX線回折による分析結果を示す。図16より厚さ約50μmの一様な広がりの堆積層が確認された。また図17よりWCの存在が確認された。試料の断面の硬さを測定したところ、平均でHV1650であり、非常に硬度の高いことが確認された。なお、図18は、母材被覆と、前記2次加工条件によるパルス放電再溶融加工をそれぞれ1回ずつ行った場合の試料の光学顕微鏡による断面写真であり、表面処理層が途切れて一様でない状態を示している。図19は1次加工後のX線回折による分析結果である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】追加

【補正内容】

【0045】

【発明の効果】 以上詳述したように、本発明によれば、母材の寸法変化、硬度(強度)低下、皮膜剥離等の欠点がなく、しかも充分な厚みで耐食性、耐熱性等々の所望の表面特性を有する緻密で強硬な被覆層を容易に形成することができる。例えば、高温用タービンブレードの高温ガス又は蒸気射突部や、高温溶融金属湯を鋳込むダイキャビティ部分、溶湯鍛造金型のショットブロストノズル部分やその他の部分(例えば射出成形機管部分など)、また鋼製金型の刃部分のみにファインセラミックスをコーティングする等に利用できる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】追加

【補正内容】

【0046】また、母材上に表面まで組成が徐々に変化するいわゆる傾斜機能膜を持った傾斜機能材料も安価に製造できる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図16

【補正方法】追加

【補正内容】

【図16】実施例5において放電析出(1次加工)とパルス放電再溶融加工(2次加工)を5回繰り返して得られた試料(金属組織)の断面の顕微鏡写真($\times 160$)である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図17

【補正方法】追加

【補正内容】

【図17】実施例5において1次加工と2次加工の工程を繰り返して得られた試料のWC-Fe被覆層のX線回折結果を示す図である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図18

【補正方法】追加

【補正内容】

【図18】実施例5において1次加工と2次加工の工程をそれぞれ1回として得られた試料(金属組織)の断面の顕微鏡写真($\times 160$)である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図19

【補正方法】追加

【補正内容】

【図19】実施例5において1次加工後の試料のX線回折結果を示す出である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図16

【補正方法】追加

【補正内容】

【図16】



【手続補正11】

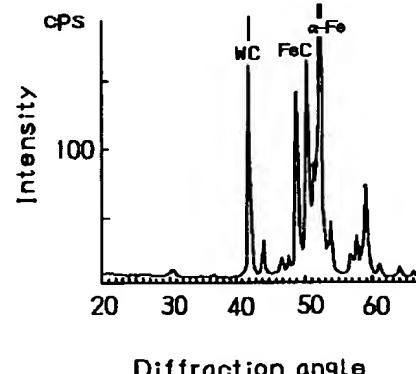
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図17

【補正方法】追加

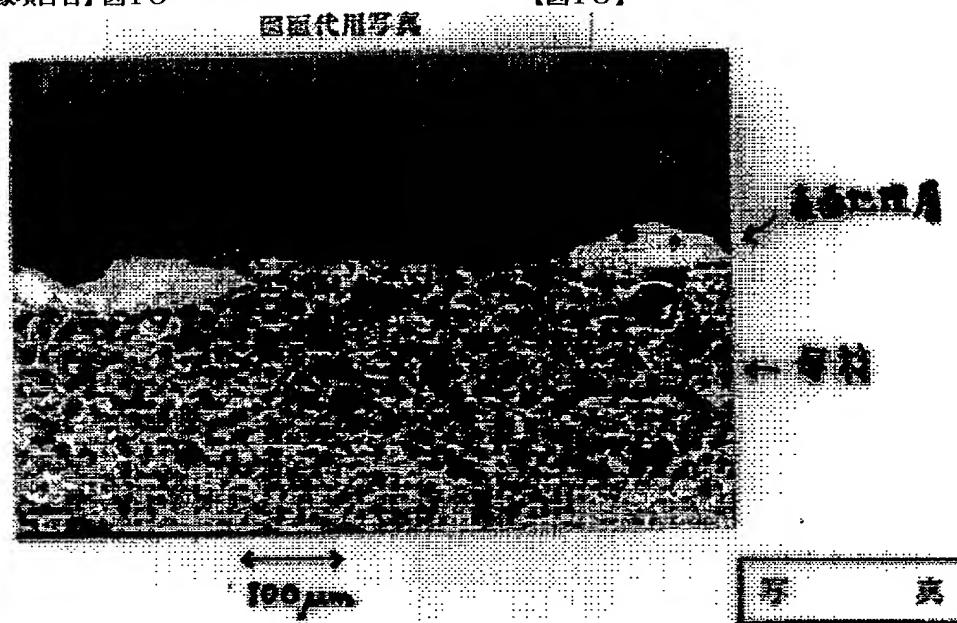
【補正内容】

【図17】

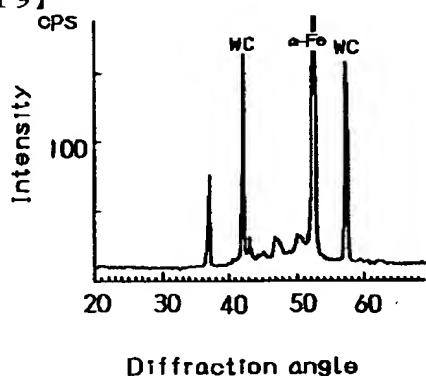


【手続補正12】
 【補正対象書類名】図面
 【補正対象項目名】図18

【補正方法】追加
 【補正内容】
 【図18】



【手続補正13】
 【補正対象書類名】図面
 【補正対象項目名】図19
 【補正方法】追加
 【補正内容】
 【図19】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5
 C 25 D 5/50

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] This invention relates to the surface treatment technique of a metallic material, in more detail, has neither the dimensional change of a base material, nor the problem of the heat history, and relates to the surface treatment approach which forms in a front face the precise layer which has desired properties, such as thermal resistance, corrosion resistance, abrasion resistance, and a degree of hardness.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, CVD (chemical vacuum deposition), PVD (vacuum deposition), electrodeposition, nitriding, electrochemical plating, nonelectrolytic plating, etc. are known as a means for giving abrasion resistance, corrosion resistance, etc. to a surface of metal.

[0003] However, in order that each of CVD(s) and PVD(s) may go up and coat the temperature of a base material to 360 degrees C or more and about 1100 degrees C, it is known widely that there is a fault that a base material produces a dimensional change or a degree-of-hardness fall. A hardening layer is also as thin as several micrometers. Moreover, nitriding also has the difficulty of heating and processing steel materials at about 500 degrees C.

[0004] Since a deposit metal only accumulates or deposits in a base material and the front face by electrodeposition is not diffused, it is known well that it will be easy to exfoliate, and there is a fault, such as producing hydrogen embrittlement. The same is said of the case of electrochemical plating and nonelectrolytic plating.

[0005] It is already known that the thing made to deposit on a base material front face by thermal spraying will be porosity, and it will be easy to exfoliate. Moreover, since a heat input becomes uneven with the location of a spot and a striation is generated on the boundary of beam advance even if it is going to carry out remelting of this with laser light, a beautiful front face cannot be obtained. Moreover, with laser light, application is difficult for the processing configuration of three dimensions as shown in drawing 1 on structure.

[0006] Moreover, it is difficult to coat with the conventional surface treatment method ingredients which are hard to diffuse, such as fine ceramics, by sufficient thickness (an example, several 10 micrometers - 100 micrometers), since diffusion hardly arises.

[0007] This invention solves the trouble of the above-mentioned conventional technique, does not have faults, such as a dimensional change produced by maintaining the whole metallic material of a base material at an elevated temperature, a fall of the degree of hardness (reinforcement) of a base material, and coat exfoliation, and aims at offering the surface treatment approach which can form the firm enveloping layer which moreover has the surface characteristics of a request of **, such as corrosion resistance and thermal resistance, by sufficient thickness.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve said technical problem, this invention persons repeated research wholeheartedly about the surface treatment approach which does not have first the need of putting the whole metallic material to an elevated temperature. Consequently, covering material

was deposited by the approach of not heating temperature of a base material to an elevated temperature on the surface of a metallic material, if it remelted in the minute field, and it could be spread in the base material and it could be made to mix the deposit microscopically, neither deformation of a base material nor a degree-of-hardness fall was generated, but knowledge that a firm enveloping layer can moreover be formed was acquired.

[0009] Then, when research was further repeated about such a policy that may remelt a deposit microscopically, the possible thing was found out by applying pulse discharge processing. Although the electron discharge method was the processing method generally well learned as a processing method which carries out removal processing of the configuration using a discharge phenomenon, this invention persons developed the completely new directions of remelting a deposit microscopically with the energy of discharge.

[0010] That is, after this invention covers a metal or a nonmetal material on the base material front face which consists of a metallic material, by carrying out remelting of this deposit for every minute field by pulse discharge processing in liquid, a gas, or a vacuum, it diffuses this covering material, is mixed with a base material, and makes a summary the surface treatment approach of the metallic material characterized by forming a precise enveloping layer in a base material front face.

[0011] This invention is explained further below at a detail.

[0012]

[Function]

[0013] As mentioned above, making covering material deposit [adhere it and] and deposit on the front face of a metallic material by thermal spraying, electrodeposition, vacuum evaporationo, and discharge deposit is known. In addition, the discharge depositing method is an approach of depositing a green compact ingredient to the other party metal, when the conductive ingredient which is the surface treatment method proposed previously (the "Japan Society for precision Engineering spring convention academic lecture meeting lecture collected works in the 1991 fiscal year" (March 26, 1991) p.463), and should deposit is fabricated as a green compact, and this invention persons use as an electrode of an electron discharge method and process it. However, since these deposits are not diffused in a base material, its bond strength is weak.

[0014] without it therefore raises most mean temperature of a base material for this invention to add a pulse discharge in liquid, a gas, or a vacuum by the technique of an electron discharge method to such a deposit -- being partial (discharging point) -- according to generating of high temperature, it remelts and a base material is diffused.

[0015] In this invention, as a means to cover covering material on the surface of a metallic material, although there is especially no limit, the approach which does not put a base material to high temperature is recommended. For example, although the above-mentioned spraying process, an electrodeposition process, a low-temperature-evaporation method, the discharge depositing method using the electrode which is easy to exhaust, etc. are mentioned, it is not necessary to say not being restricted to these. If it carries out from relation with pulse discharge processing performed as a back process, the discharge depositing method is desirable.

[0016] As covering material, various metallic materials or nonmetal materials are possible, for example, they are a metal or an alloy, a nonmetallic element, the ceramics, carbide, a nitride, boride, etc. concrete -- as hard material -- nitrides (fine ceramics), such as borides, such as carbide, such as WC, TiC, TaC, ZrC, and SiC, and TiB₂, ZrB₂, and TiN, ZrN, etc. -- a simple substance -- or where sintering acid is added, it can cover. Moreover, corrosion resisting materials, such as metallic materials, such as W and Mo, and aluminum, Ti, nickel, Cr, Co, can also be used. Furthermore, even if there is no conductivity like a diamond, aluminum 2O₃, and Si₃N₄, it may mix with conductive ingredients, such as iron powder, cobalt powder, nickel powder, chromium powder, and copper powder, and you may cover.

What is necessary is in short, just to choose an ingredient due to the surface characteristic made to give.

[0017] After covering covering material on the surface of a metallic material, pulse discharge processing is microscopically applied for every minute field, a deposit is remelted, it is spread in a base material and it is mixed. This pulse discharge processing can carry either in liquid, a gas, and a vacuum out, uses

a deposit as one electrode, and generates discharge between the electrodes of another side.

[0018] It is desirable to use the electrode which is hard to exhaust on the occasion of pulse discharge processing, and to use the electrode of the presentation near a deposit. For example, when WC is made to deposit on a metallic material front face as a subject, the ingredient (an example, a cutting tool's chip ingredient) which sintered WC-Co is used for an electrode.

[0019] Discharge is generated in about tens of thousands of times from hundreds of times in 1 second. A processing side is a front face which small microscopic discharge marks accumulated. Although discharge marks current density is a minute area, it is as high as tens of thousands A/cm², and produces elevated-temperature high pressure in a short time for several 10 microseconds - about 1000 microseconds. Although the skin temperature of a discharging point turns into boiling point extent of the ingredient, the pressure of the point serves as several 1000 kgf/cm² and the dissolved part has some dispersing, the part which remained is remelted and is diffused in a base material. Since a charging time value is a short time, a discharging point is cooled immediately and the mean temperature of a base material does not rise.

[0020] The desirable conditions of pulse discharge processing are supply voltage:60-100V, pulse discharge current value (Ip):1-100A, pulse width (taup):5-2000microsecond, and quiescent-time (taur):5-2000microsecond. Generally, like [in Ip=50A] taup=2000taus, when the pulse discharge current value Ip is small (for example, when taup=16microsecond and Ip are large in Ip=3A), when Ip is small, taup also takes long taup, when short **** and Ip are large.

[0021] According to the surface treatment approach of this invention, the precise layer which has desired properties, such as thermal resistance, corrosion resistance, abrasion resistance, and a degree of hardness, can be formed in the front face of metallic materials, such as ferrous materials, such as cheap carbon steel. Even if it is the ingredient which is hard to diffuse in steel materials like fine ceramics, the diffusion and adhesion over a base material can be strengthened by remelting. Moreover, if the ingredient which is easy to dissolve to a ferrous material like aluminum, Ti, nickel, Cr, and Co also carries out pulse discharge processing, the still still firmer surface treatment of it will become possible. That is, even if it is the ingredient which is easy to dissolve to a ferrous material like aluminum, Ti, nickel, Cr, and Co, the diffusion to a base material is inadequate, and in order to make the rate of a discharge deposit quick, when using a high current and performing a high-speed discharge deposit, although irregularity becomes intense also in a deposit condition, according to pulse discharge processing, diffusion by remelting is promoted. Moreover, if a plating rate is raised by the high current consistency with electrodeposition or electroplating, only the rude small plating layer of the adhesion force will be obtained, but if pulse discharge processing is performed, the large surface layer of the adhesion force can be formed. If pulse discharge processing is performed to what mixed and coated non-conductive hard material, such as a diamond, aluminum 2O₃, and Si₃N₄, with conductive metals, such as iron powder, cobalt powder, nickel powder, chromium powder, and copper powder, a conductive metal will remelt and non-conductive hard material will fix on a base material front face firmly.

[0022] Moreover, an ingredient with lopsidedness can also be manufactured. A lopsidedness ingredient is an ingredient which a base material is used as a metallic material, and the content rate of fine ceramics increases gradually from a base material side, and raised the content rate of fine ceramics for the ingredient front face remarkably. Since there are little generating of the shearing stress of a plane of composition and generating of bending stress by the difference with a remarkable expansion coefficient compared with the ingredient which only joined or coated a metallic material and fine ceramics even if such a lopsidedness ingredient has a temperature rise, fracture in use etc. cannot produce it easily due to high temperature. This is because it is eased as stress, even if the thermal expansion by the temperature rise occurs.

[0023] Next, the example of this invention is shown.

[0024]

[Example 1] The Fe-aluminum alloy layer was obtained on the surface of the base material (S50C, temper material) by discharge deposit in the way which compresses the powder of aluminum and is shown in drawing 1 as one electrode. It is because apparent thermal conductivity will fall in 1 / 2 - 1/3,

and the reinforcement of an electrode material will also become weak, if having used aluminum green compact uses by making aluminum into fine particles, so it is easy to deposit by discharge on a parent metal. It is [Table 1] about electron discharge method conditions.

項目	A1圧粉体による放電析出加工条件
電極	A1圧粉体、成形圧力：4 ton、その他：表3参照
被加工材	S50C(調質材)
加工液	ダイヤモンドEDF
電極極性	(-)
加工条件	$I_p: 10A$ 、 $\tau_p: 256\mu s$ 、 $\tau_r: 256\mu s$
加工時間	5min

It is alike and is shown.

[0025] The analysis result according the analysis result by EPMA of the obtained alloy layer to an X diffraction is shown in drawing 2 at drawing 3. From drawing 2, while aluminum of an electrode material has lopsidedness (mostly few [inside] on a front face), it exists in the processing side by 30 micrometers in thickness. Moreover, the peak of very strong AlFe3C0.5 is seen from drawing 3. This compound is known as an intermetallic compound excellent in oxidation resistance. Thus, sufficient surface treatment may be possible for the case of aluminum by discharge deposit.

[0026] However, it is difficult for a high-melting ingredient like fine ceramics (WC, TiC, TaC, ZrC, SiC, TiB2, ZrB2, TiN, ZrN, etc.), and W and Mo for you to make it fully spread to the interior of a base material only in a discharge deposit in many cases. So, by this example, the discharge deposit of the WC of them is carried out, and the case where pulse discharge processing processing is applied to this is shown.

[0027] First, WC powder (mean particle diameter of 3 micrometers) was mixed with Fe powder (mean particle diameter of 9.8 micrometers) at a rate of 1:1, compression molding (compression-pressure 4 t/cm²) was performed, and it considered as the green compact. This was pasted up on the copper round bar with electroconductive glue, and it considered as the electrode. Subsequently, carbon steel (S55C green wood) was used as the base material, processing conditions (I_p , τ_{ap} , τ_{ar}) were changed, and the electron discharge method experiment was conducted in the way shown in drawing 1.

[0028] Consequently, although the arc according [D.F (duty factor)] to discharge concentrated and the electrode was destroyed on comparatively large processing conditions, on 1.5% or less of conditions, it was stabilized, and D.F exhausted WC electrode, without collapsing, and adhered to the base material front face. The processing conditions at that time are $I_p=20A$, $\tau_{ap}=16\mu s$, and $\tau_{ar}=1024\mu s$.

[0029] As a result of performing an X diffraction on the sample front face after processing, as shown in drawing 4, the peak of WC appeared. It is [Table 2] as a result of measuring the coating weight (height from a base material front face) of WC by floor to floor time by the depth of focus method.

加工時間	20分	30分	50分	90分
加工高さ				
中心部(μm)	6.6	11.1	19.6	51.9
縁部(μm)	5.5	27.1	80.7	65.4

It is alike, and the coating weight of WC on the front face of a base material increases by lengthening floor to floor time so that it may be shown. WC adhering to a base material front face was a thing of extent which will exfoliate if adhesion force is weak and rubs with a driver etc.

[0030] Next, pulse discharge processing was carried out in the following ways into the ingredient obtained by the aforementioned electron discharge method.

[0031] First, the WC-Co sintered compact was pasted up on the copper round bar with electroconductive glue, and it considered as the electrode (finishing electrode). Subsequently, pulse discharge processing was performed using this finishing electrode from on WC adhering to a base material front face, and Fe deposit. Processing conditions considered the electrode polarity as minus, changed I_p , τ_{ap} , and τ_{aur} , and were processed by the circuitry shown in drawing 5 so that a base material might not be processed too much. Pulse shape (square wave) is shown in drawing 6. The result of having carried out the X diffraction of the front face is shown in drawing 7 after processing, and it is [Table 3] about the analysis result.

I_p	20	10	3
$\tau_{ap}(\tau_{aur})$			
16 (1024)	×	○	○
64 (256)	○	○	○
1024 (1024)	○	○	○

(注) × : WCは検出されない

○ : WCが検出された

It is alike and is shown. As shown in this table, although the deposit *****(ed) when pulse width (τ_{ap}) was short, the current value (I_p) was high and floor to floor time was long, τ_{ap} was a little long, the current value (I_p) could lessen scattering of the deposit of WC-Fe on a little low conditions, and WC was detected.

[0032] In the discharge deposit, as shown in drawing 8 (cross-section microphotography), the adhesion force of WC-Fe was weak, but when pulse discharge processing was performed to this, it was checked that WC is spread in the base material as shown in drawing 9 (cross-section microphotography) and drawing 10 (cross-section SEM photograph).

[0033] Moreover, a cross section shows the distance from a front face, and the relation of Vickers hardness number (H_c) to drawing 11. The degree of hardness of the usual WC-Co alloy is about 800 to 1400 Hv, and the degree of hardness (Hv 1000-1400) (the hardening penetration of S55C is 800 or so Hv(s)) of a surface treatment layer comparable as it was accepted in this experiment. Moreover, the thickness which can obtain 1000 or more Hv(s) in this experiment has large thickness at about 60 micrometers.

[0034]

[Example 2] The base material was used as steel materials (particular tool steel), and the fine-particles electrode which mixed TiB₂ as fine ceramics and mixed Fe powder as an assistant was used. First, the laminating was carried out by the discharge deposit by the fine-particles electrode like drawing 12. Pulse ***** was performed behind the laminating. It carried out by being two kinds, the case where pulse discharge processing is performed for every layer with a laminating, and when pulse ***** being performed after all ending a laminating, at that time.

[0035] Consequently, the lopsidedness ingredient with the enveloping layer to which the content of TiB₂ decreases gradually from a front face was obtained. Moreover, adhesion force etc. was tough although time and effort required former one. In addition, the Vickers hardness number of a part with the Vickers hardness number of the surface section near Hv=2000-2500 and a base material was Hv=550-600.

[0036]

[Example 3] The base material was used as steel materials (particular tool steel), and the fine-particles electrode which mixed diamond powder and cobalt powder as hard material was used. First, the

laminating was carried out by the discharge deposit by the fine-particles electrode like drawing 13 . Pulse discharge processing was performed behind the laminating. It carried out by being two kinds, the case where pulse discharge processing is performed for every layer with a laminating, and when pulse ***** being performed after all ending a laminating, at that time.

[0037] Consequently, the lopsidedness ingredient with the enveloping layer to which the content of a diamond decreases gradually from a front face was obtained. In addition, the Vickers hardness number of a part with the Vickers hardness number of the surface section (part with many diamonds) near $Hv=3500-4000$ and a base material was $Hv=550-600$.

[0038]

[Example 4] Processing as shown in drawing 1 was performed, and the precise enveloping layer was formed in the inside of a mold by fine ceramics or WC-Co. First, as shown in drawing 1 , three-dimensions configuration processing was performed to the electrode using the ingredient used for the electron discharge methods [exhausting / usual low], such as copper or graphite. Then, thermal spraying which mixed cobalt powder about 20% at TiB₂ powder was carried out to the inside of workpiece. The thickness is about 100 micrometers. The thermal-spraying film is deposited a little irregularly, as shown in drawing 14 .

[0039] and the electrode (that by which what was used previously amended the geometry -- or the electrode of eye small ** is somewhat sufficient) shown in drawing 1 performed pulse discharge processing processing again using the electric discharge machine. This processing condition is before and after discharge voltage =100V Ip=3A, taup=64microsecond, and taur=256microsecond. The cavity covered with a high configuration precision as a workpiece front face was shown in drawing 15 was obtained. According to this processing, the die-casting die which performs elevated-temperature teeming can be made.

[0040] Here, when performing pulse discharge finishing somewhat using the electrode of eye small **, it carries out like the rocking process (eccentric movement is carried out horizontally, rather than an electrode dimension, it is the approach of only an eccentric dimension processing it greatly, and, thereby, the machined surface granularity of a side face and a base carries out the works of the electrode) which an electron discharge method is sufficient as, is known, and is.

[0041] By the usual processing method, this approach of this example carries out the electron discharge method of the configuration of a cavity with difficult processing, makes that inside deposit ingredients, such as fine ceramics, by thermal spraying etc., and carries out remelting of the it top by pulse discharge processing. It is impossible or difficult to carry out melting by other laser, high-frequency heating, etc., and is the very big advantage of this invention.

[0042] In addition, in the above-mentioned example, although the discharge deposit and the spraying process were used as a covering means of covering material, it is not necessary to say that other means, such as an electrodeposition process and a low-temperature-evaporation method, can be used, and it can use combining various covering means.

[0043]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to this invention, there are no faults, such as a dimensional change of a base material, a degree-of-hardness (reinforcement) fall, and coat exfoliation, and the precise and firm enveloping layer which moreover has the surface characteristics of a request of **, such as corrosion resistance and thermal resistance, by sufficient thickness can be formed easily. for example, the elevated-temperature gas or the steamy bombardment section of a high-temperature-service turbine blade, the die cavity part and the shot-blasting nozzle part of liquid-metal-forging metal mold which casts an elevated-temperature molten-metal molten bath, other parts (a part for for example, an injection molding machine tube part etc.), and the cutting edge of steel metal mold -- it can use for coating only a part with fine ceramics etc.

[0044] Moreover, the functionally gradient material to which the presentation had the so-called inclination functional film which changes gradually to the front face on the base material can also be manufactured cheaply.

[Translation done.]